

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2825500号

(45) 発行日 平成10年(1998)11月18日

(24) 登録日 平成10年(1998)9月11日

(51) Int. Cl. *	識別記号	F I
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22
9/06		9/06
C 0 9 K 21/14		C 0 9 K 21/14
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44
		F
請求項の数 3 (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願昭63-188179
(22) 出願日 昭和63年(1988)7月29日
(65) 公開番号 特開平2-38434
(43) 公開日 平成2年(1990)2月7日
審査請求日 平成7年(1995)7月26日
前置審査

(73) 特許権者 999999999
日本ユニカー株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番1号
(72) 発明者 吉田 守
神奈川県横浜市戸塚区烏が丘29-18
(72) 発明者 酢屋 八郎
神奈川県綾瀬市寺尾台4-2-18
(72) 発明者 林 莊二
神奈川県横浜市泉区新橋町726-35
(72) 発明者 越山 孝雄
神奈川県相模原市相模台2-29-15
(72) 発明者 橋本 哲
神奈川県横須賀市岩戸5-14-19
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)

審査官 松井 佳章

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部と水酸化マグネシウム50~200重量部を含む成形品用難燃性樹脂組成物において、水酸化マグネシウムは平均粒径が0.1~15 μ であり、BET法による比表面積が1~20 m^2/g であり、水酸化マグネシウムの表面が、水酸化マグネシウム100重量部に対してアミノシラン系カップリング剤0.05~3.0重量部で表面処理されていることを特徴とする、電線・ケーブルシース層用の表面白化防止性難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物から作った表面白化防止性シース層を有する電線・ケーブル。

【請求項3】 請求項1に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物から電線・ケーブルのシース層を作り、これ

2

により該シース層の表面白化を防止する方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物及びこれから製造した成形品に関する。

本発明は、特に成形品のうち燃焼時に有毒なハロゲン系ガスを発生しない難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物で製造した電線・ケーブルのシース層に関するものであり、更に詳しくは該電線・ケーブルのシース層の表面が白化しないことを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【従来の技術】

電線やケーブルのシース層の材料として電気絶縁性のすぐれたポリオレフィン系樹脂が多く用いられているが、最近高度の難燃性が要求されるようになり、例えば

UL規格においてはV-1ないしV-0という高度の難燃度が要求されている。

有機ハロゲン化合物等の難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤又は塩化ビニール樹脂、塩素化ポリエチレン等をポリオレフィンにブレンドして難燃化することができるが、燃焼時に火垂れが生じたり、燃焼時の発煙量が多かったり、燃焼時に有毒なガスを発生したり、金属の腐食性がある等欠点があつた。

これらの欠点を解決するため、金属水酸化物をポリオレフィン樹脂に配合する方法が提案され、水酸化アルミニウムがコストがやすく最初に使用されたが、分解温度が170～190℃と低く分解により水を発生するので、成形品の中及び表面に発泡を生ぜしめ成形品の性能を悪くし又V-1ないしV-0を達成するには60～65重量%という高配合率にしなければならず問題があつた。

水酸化マグネシウムは、水酸化アルミニウムと比較し分解温度が360℃近辺と非常に高く成形品の製造中に比較的発泡を起さないもので、種々の通信ケーブルのシース層用難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の難燃剤として使用されてきた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ポリオレフィンに水酸化マグネシウムを配合した難燃性樹脂組成物からつくつた成形品はすぐれた性質を有するが、表面が白化する欠点がある。この白化現象は、ケーブルのハンドリングにおいて、シース層の表面が相互にこすれたり、他の物体と接触し、ひつかき傷を生じたときや、ケーブルを曲げたときおこる。

これらの白化現象がおこると、ケーブルシース等の成形品の外観が損なわれるだけでなく、耐アーク性、絶縁性、機械的特性等が低下するので強く改善が求められている。

本発明は物体との接触による外傷性白化、曲げ白化等が生じない電線・ケーブル等のシース層の材料として用いる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の提供を課題とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は、鋭意研究の結果、水酸化マグネシウムの表面を特定の表面処理剤で処理すれば白化が防止できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明はポリオレフィン系樹脂と水酸化マグネシウムからなる成形品難燃性樹脂組成物において、水酸化マグネシウムの表面がアミノシラン系カップリング剤で表面処理されている事の特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物及びポリオレフィン系樹脂と水酸化マグネシウムからなる成形品において、アミノシラン系カップリング剤で表面処理された水酸化マグネシウムを使用することを特徴とする難燃性ポリオレフィン成形品の表面白化防止法である。

従来、ポリオレフィン系樹脂と水酸化マグネシウムからなる難燃性樹脂組成物において、水酸化マグネシウム

の表面を各種のカップリング剤で処理することは知られている。例えば、特開昭57-165437号ではチタネート系カップリング剤、特開昭60-97509号では、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、特開昭60-97510号では、エステル系チタネートカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、特開昭62-135545号では、含リンチタネート系カップリング剤、ビニルシラン、メタクリロキシシラン、エポキシシラン、グリシドキシシラン、アルミニウム系カップリング剤、特開昭63-37509号ではアルキルアルコキシシラン、特開昭63-43204号ではメルカプトシラン、特開昭63-43205号ではフェニルシラン、特開昭63-43206号では脂肪酸塩、ジシロネート系カップリング剤、特開昭63-43207号では長鎖アルキルアルコキシシラン等が提案されているが、これらの目的は、引張特性、耐水性、電気特性、押出性等の改良であり、白化防止を目的としたものではない。また、アミノシラン系カップリング剤で処理したものではない。

本発明者等は、これまで、水酸化マグネシウムの表面処理剤としては使用されていなかったアミノシラン系カップリング剤を使用することにより意外にも白化現象が防止できることを見出し、本発明を完成した。

本発明において、ポリオレフィン系樹脂とは、エチレンの単独重合体、エチレンと他のα-オレフィンとの共重合体、エチレンと酢酸ビニル又はエチルアクリレートとの共重合体、エチレン以外のα-オレフィンの単独重合体、α-オレフィンと共重合可能なビニルモノマーとの共重合体等を意味する。

具体的には、高圧法低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、気相法直鎖状低密度ポリエチレン、気相法超低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、イソブチレン-イソブレンゴム、ポリプロピレン、ポリブテン-1等を意味し、これら単独又は二種類以上を混合して使用してもよい。

本発明で水酸化マグネシウムとは難燃剤として一般に用いられているものなら任意のものが使用できるが、平均粒径が0.1～15μ、好適には0.5～3μのものであり、BET法による比表面積が1～20m²/g、好適には3～8m²/gのものである。

これらの市販水酸化マグネシウムは予めオレイン酸ソーダ、ステアリン酸ソーダ、ラウリルスルホン酸ソーダ等の界面活性剤で表面処理されており、分散性および流動性が向上されている。

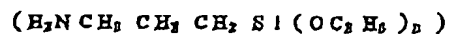
水酸化マグネシウムのポリオレフィン100重量部に対する配合量は50～200重量部であり、好適には70～170重量部である。

水酸化マグネシウムの配合量が50重量部以下の場合には火垂れ防止効果や、難燃性の付与効果が十分でなく、ま

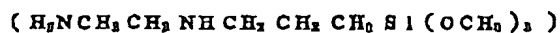
た200重量部以上であると成形品の加工において流動性低下をきたし、成形品の剛性、寸法安定性、衝撃強度等が低下し望ましくない。

本発明において使用されるアミノシラン系カプリン

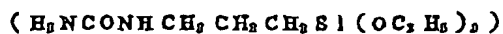
γ-アミノプロピルトリエトキシシラン



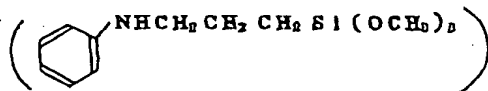
N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン



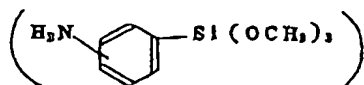
γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン



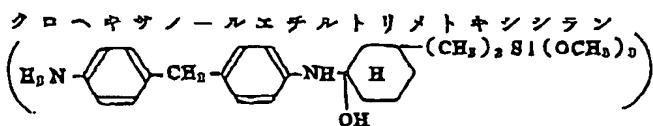
γ-アニリゾプロピルトリメトキシシラン



アミノベンゼントリメトキシシラン

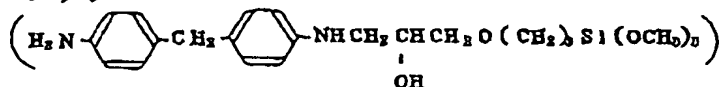


N-4,4'-メチレンビスベンゼンアミノ-シ



N-4,4'-メチレンビスベンゼンアミノ-2

-ヒドロキシプロピルオキシプロピルトリメトキシシラン

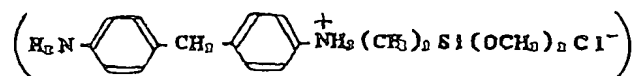


グ剤はアミノ基を分子内に有するものであればいかなる構造のものであつてもよい。

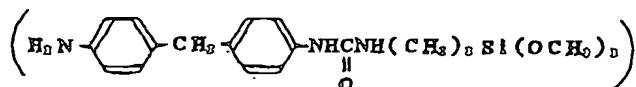
具体的には、以下のものが例示される。

7

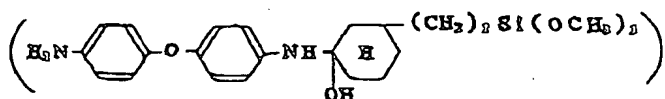
N-4,4'-メチレンビスベンゼンアミノプロピ
ルトリメトキシシランハイドロクロライド



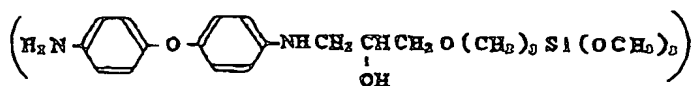
N-アミノベンゼンメチレン-p-フェニレン
-p-ウレイドプロピルトリメトキシシラン



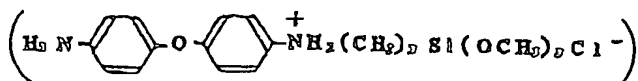
N-4,4'-オキシビスベンゼンアミノ-シク
ロヘキサノールエテルトリメトキシシラン



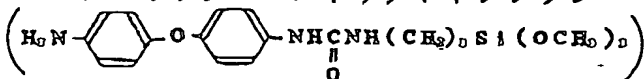
N-4,4'-オキシビスベンゼンアミノ-2-
ヒドロキシプロピルオキシプロピルトリメトキシ
シラン

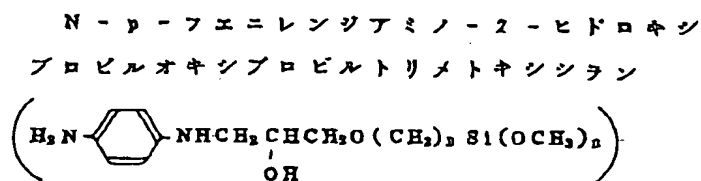
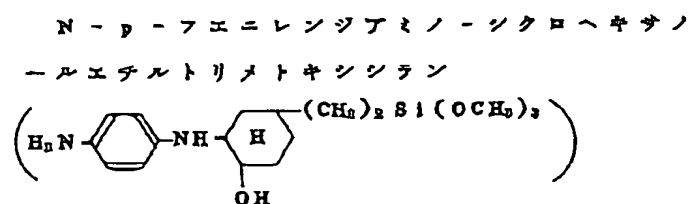
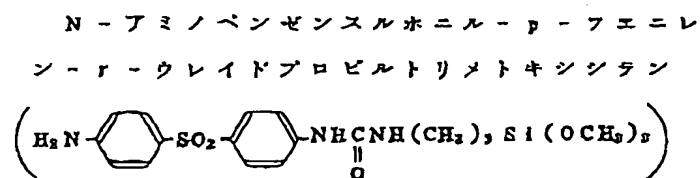
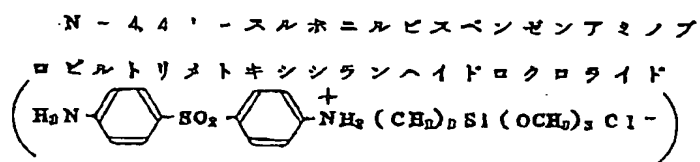
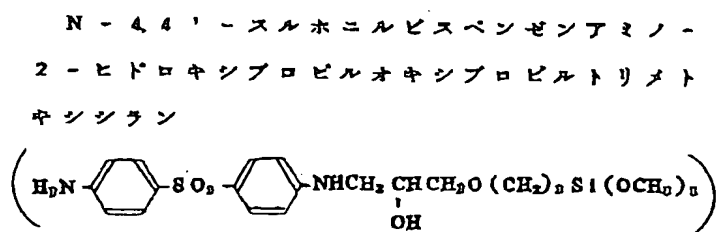
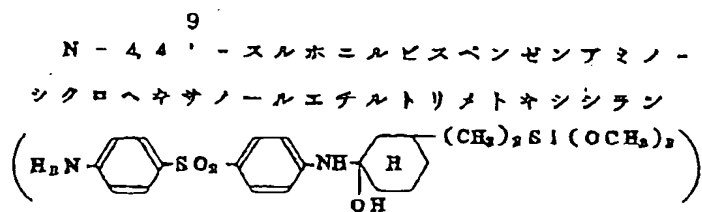


N-4,4'-オキシビスベンゼンアミノプロピ
ルトリメトキシシランハイドロクロライド

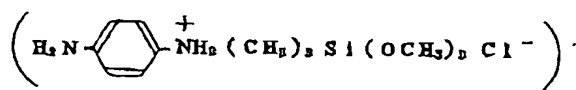


N-アミノベンゼンオキシ-p-フェニレン-
p-ウレイドプロピルトリメトキシシラン





N - p - フェニレンジアミノプロピルトリメト
キシシランハイドロクロライド



N - p - フェニレンジアミノ - γ - ウレイドプロ
ピルトリメトキシシラン



本発明において使用するアミノシラン系カップリング剤の使用量は、水酸化マグネシウム100重量部に対し0.05～3.0重量部であり、望ましくは0.1～2.0重量部である。

使用量が0.05重量部以下であると、白化防止効果がなく、又、成形品の機械的強度、電気特性が十分でなく、加工時における流れ特性が十分でない。2重量部以上であると、水酸化マグネシウム粉末が凝集し、粗粒となる傾向があり望ましくない。また、コスト的にも不利である。

本発明において、水酸化マグネシウムのアミノシラン系カップリング剤による表面処理方法は、特に制限されるものでなく、一般的な方法、例えばアミノシラン系カップリング剤のアルコール溶液に水酸化マグネシウムを投入し処理した後乾燥するいわゆるスラリー法あるいはアミノシラン系カップリング剤を水酸化マグネシウム粉末に直接スプレーする乾式法などを用いる。

本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物には通常公知の樹脂組成物に用いられる各種の補助資材を含むことができる。

この様な補助資材としては、安定剤、酸化防止剤、充填剤、着色剤、カーボンブラック、架橋剤、滑剤、加工性改良剤、帯電防止剤等がある。

本発明の組成物はポリオレフィン系樹脂とアミノシラン系カップリング剤によつて表面処理された水酸化マグネシウム、酸化防止剤、所望により上記各種補助資材を加えて、バンバンリーミキサー、加圧ニーダー、二軸押出機、ブスコニーダー、ヘンシエルミキサー、ロールニーダー等を用いる通常の混練法で製造できる。各成分の混合順序は任意でよく、酸化防止剤、架橋剤、帯電防止剤等の微量添加成分は予じめポリオレフィン系樹脂、特にEVA、EEA等との高濃度マスターバッチを製造し、添加してもよい。

得られた難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物は射出成

形、押出成形、回転成形、圧縮成形等によつて各種成形品を得ることができる。

本発明の成形品の試験のためには、プレスシートを圧縮成形機で作製し、これより、試験片を作製し次の試験法で評価した。

○引っかきによる表現状態

MIL規格W-22759Dに準拠し、ニードル摩耗試験器を使用して荷重500gで試験片表面を引っかき白化状態を観察した。白化の評価は、全く白化しなかつたものを○、部分的に白化したものを△、全面的に白化したものを×とした。

○曲げによる表面状態

下記のNUC法による。

肉厚1mm、幅20mm、長さ100mmの試験片を作製し、これを180度に2回折り曲げて目視により白化度を観察した。

白化の評価は

全く白化しなかつたものを○とし、

部分的に白化したものを△とし、

全面的に白化したものを×とした。

〔実施例1〕

EA含有量19%、MI=0.75のエチレン-エチルアクリレート共重合体（日本ユニカー製、WN-130）100重量部を用意する。ステアリン酸で表面処理された水酸化マグネシウム（協和化学製）140重量部をγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー製、A-1100）0.07重量部と水3重量部を溶解したエタノール150重量部中へ攪拌しながら少量づつ投入し、スラリー状とした。このスラリー状物からエタノールを蒸発させ乾固した後、粉碎して表面処理した水酸化マグネシウムを用意する。

カーボンブラック（キャボット社製、Vulcan9A-32）2.5重量部、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.5重量部を用意する。

これらをバンバリーミキサーで160℃で10分間混練し、のち造粒してペレットを得た。熱プレス成形機で予熱5分後、150℃、100kg/cm²、3分間加圧して成形することにより、得られた厚さ1mm、縦150mm、横180mmのシートから試験片を打抜き、幅20mm、縦100mmの各種白化試験用試験片を得た。

この試験片の表面をニードル摩耗試験機で荷重500gでMIL規格W-22759Dに準拠して、引つかき試験を行ったが、白化は認められなかった。

又、この試験片を180度に2回折り曲げて目視により白化度を観察したが、白化は全く認められなかった。

〔実施例2～4〕

γ-アミノシランの添加量を実施例1の0.07重量部から、それぞれ0.14、1.4及び2.8重量部にかえた以外は実施例1と同様な試験を行った。

〔実施例5〕

実施例1のエチレン-エチルアクリレート共重合体にかえて、エチレン-ブテン-1共重合体（日本ユニカー製、DAFD-1137超低密度直鎖状ポリエチレン）を使用した以外は実施例1と同様な試験を行った。

〔実施例6～13〕

実施例1のγ-アミノプロピルトリメトキシシランにかえて、それぞれN-β-（アミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-1120）、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A-1160）、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、アミノベンゼントリメトキシシラン、N-アミノベンゼンメチレン-p-フェニレン-γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-4,4'-オキシビスベンゼンアミノ-シクロヘキサノールエチルトリメトキシシラン、N-4,4'-スルホニルビスベンゼンアミノ-2-ヒドロキシプロピルオキシプロピルトリメトキシシラン、N-p-フェニレンジアミノ-γ-ウレイドプロピルトリメトキシシランを使用した以外は実施例1と同様な試験を行った。

〔実施例14～15〕

実施例5のカーボンブラックの使用量2.5重量部をそれぞれ0重量部、5重量部にかえた以外は実施例5と同様な試験を行った。

〔実施例16〕

実施例5に更にγ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン1.0重量部を加えた以外は実施例5と同様な試験を行った。

〔比較例1～4〕

実施例1のγ-アミノプロピルトリエトキシシランにかえて、それぞれ

ビニルトリス（β-メトキシエトキシシラン）

（日本ユニカー製 A-172）

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

（日本ユニカー製 A-187）

γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

（日本ユニカー製 A-189）

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

（日本ユニカー製 A-174）

にかえた以外は、実施例1と同様な試験を行った。

白化に対して全く、効果がない事が確認された。

〔比較例5～7〕

比較例1、2、3、4のエチレン-エチルアクリレート共重合体にかえて、エチレン-ブテン-1共重合体をそれぞれにおいて、使用した以外は比較例1、2、3、4と同様な試験を行った。白化に対して全く効果がないことが確認された。

〔発明の作用効果〕

実施例にみられるようにアミノラン系カップリング剤で表面処理した水酸化マグネシウムを含有する難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物でつくった成形品は、引つかきによる白化、折り曲げによる白化に対して抑制効果がある。又、これ自体、水酸化マグネシウムと樹脂との総合効果があるので、成形品の強度をつよくし、成形品の加工性もよい。

[illegible]

[illegible]

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

H01B 7/18

FI

H01B 7/18

H

(72)発明者

堀田 勝廣

神奈川県横須賀市武5-25-17

(56)参考文献 特開 昭62-167339 (JP, A)

特開 昭52-59643 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C08L 23/00 - 23/36